



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C23C 30/00, 16/40	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/17416 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. März 2000 (30.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02859 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. September 1999 (04.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 43 743.9 24. September 1998 (24.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WIDIA GMBH [DE/DE]; Münchener Strasse 90, D-45145 Essen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESTPHAL, Hartmut [DE/DE]; Schulstrasse 16, D-36466 Dermbach/Rhön (DE). SOTTKE, Volkmarr [DE/DE]; Holzstrasse 182, D-45479 Mülheim (DE). (74) Anwalt: VOMBERG, Friedhelm; Schulstrasse 8, D-42653 Solingen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: IL, IN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COMPOSITE MATERIAL COATING AND A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF (54) Bezeichnung: VERBUNDWERKSTOFF-ÜBERZUG UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a composite material comprised of a coated hard metal or cermet base and to a method for the production thereof. The single layer or multilayer coating on the base contains at least one layer with a thickness ranging from 0.5 μm to 25 μm, at least one Al_2O_3 phase, and at least one phase comprised of ZrO_2 and/or HfO_2. According to the invention, a third finely dispersive phase comprised of an oxide, oxycarbide, oxinitride or oxycarbonitride of titanium should be included in this $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ layer and/or HfO_2 layer. To this end, a CVD process is used at depositing temperatures ranging from 900 °C to 1000 °C in the gas phase under pressures ranging from 10 to 100000 Pa, whereby the gas phase, in addition to the gases essential for deposition, contains 0.2 to 5 mol % TiCl_4.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper und ein Verfahren zu seiner Herstellung, auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine 0,5 μm bis 25 μm dicke Schicht eine Al_2O_3- und eine Phase enthält, die aus ZrO_2 und/oder HfO_2 besteht. Erfindungsgemäss soll in dieser $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$- und/oder HfO_2-Schicht eine dritte feindispersiv Phase eingelagert sein, die aus einem Oxid, Oxycarbid, Oxinitrid oder Oxycarbonitrid des Titans besteht. Hierzu wird ein CVD-Verfahren bei Abscheidetemperaturen zwischen 900 °C und 1000 °C in der Gasphase unter Drücken von 10 bis 100000 Pa verwendet, wobei die Gasphase neben den für die Abscheidung notwendigen Gasen 0,2 bis 5 Mol % TiCl_4 enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

VERBUNDWERKSTOFF-ÜBERZUG UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft einen Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine 0,5 μm bis 25 μm dicke Schicht, vorzugsweise die äußerste, eine Al_2O_3 - und eine Phase enthält, die aus ZrO_2 und/oder HfO_2 besteht.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Al_2O_3 - und eine aus ZrO_2 und/oder HfO_2 bestehende Phase enthaltenden Schicht auf einem Substratkörper oder auf einem mit einer oder mehreren Lagen beschichteten Substratkörper mittels eines CVD-(Chemical Vapour Deposition)Verfahrens bei Abscheidetemperaturen zwischen 900°C und 1000°C in der Gasphase, welche die für die Abscheidung notwendigen Gase aus der Gruppe AlCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4 , CO_2 , H_2 , CH_4 und N_2 oder Inertgase enthält, und unter Drücken von 10 bis 100000 Pa.

Bereits in der DE 27 36 982 A1 wird eine Verschleißschicht für Formteile, insbesondere Werkzeuge, bestehend aus einem Formkörper, vorzugsweise aus Hartmetall, und einer oder mehreren Oberflächenschichten beschrieben, wovon mindestens eine Schutzschicht aus einer keramischen Matrix besteht, in die ein weiteres Material eingelagert ist. Die keramische Matrix und das eingelagerte Material besitzen eindeutig voneinander verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten, so daß die Schutzschicht von feinsten Mikrorissen durchzogen ist. Als Einlagerungsmaterial in eine keramische Matrix aus Al_2O_3 wird unstabilisiertes und/oder teilstabilisiertes ZrO_2 vorgeschlagen. Zur Herstellung einer solchen Schicht nach dem CVD-Verfahren werden Aluminiumtrichlorid, Kohlendioxid und Wasserstoff in

die Gasphase zur Bildung von Al_2O_3 sowie Zirkontetrachlorid und Wasserdampf zur Bildung von ZrO_2 in einen Reaktionsbehälter bei 1100°C eingelassen. Durch den Dichteunterschied zwischen der oberhalb einer Umwandlungstemperatur von etwa 1100°C beständigen tetragonalen und der unterhalb von etwa 1100°C beständigen monoklinen Modifikation des Zirkoniumoxids ist bei einer entsprechenden Phasenumwandlung eine erhebliche Volumenänderung des eingelagerten Zirkoniumoxids gegeben. Hieraus folgt, daß mit zunehmendem Volumenanteil des Zirkoniumoxids gleichzeitig die Mikrorißdichte in der abgeschiedenen keramischen Schicht erhöht wird.

In der DE 28 25 009 C2 wird eine Hartmetallkörper mit einer dünnen verschleißfesten Oberflächenschicht aus Aluminiumoxid beschrieben, das ganz oder zu wenigstens 85 % aus der κ -Modifikation besteht und daß ein ggf. aus der α -Modifikation bestehender Rest auf der Oberfläche Bereiche bzw. Flecke mit einer Größe von höchstens $10\text{ }\mu\text{m}$ bildet. Die Aluminiumoxidschicht kann zusätzlich Zusätze an Titan, Zirkonium und/oder Hafnium enthalten. Zur Herstellung dieser keramischen Schicht mittels des CVD-Verfahrens werden der Gasmischung neben H_2 , AlCl_3 , CO_2 und CO noch geringe Mengen von 0,03 bis 0,5 % TiCl_4 zugesetzt.

Dieser Zusatz dient jedoch ausschließlich oder beinahe ausschließlich zur Bildung der κ -Aluminiumoxid-Phase.

Ein weiteres CVD-Verfahren zur Abscheidung von Al_2O_3 - und/oder ZrO_2 unter Verwendung von einem zusätzlichen Reagenz, wie Schwefelwasserstoff, wird in der EP 0 523 021 B1 beschrieben.

Die DE 195 18 927 A1 beschreibt ein beschichtetes Schneidwerkzeug, bestehend aus einem Sintercarbid- oder Keramiksubstrat mit einem verschleißfesten Verbundkeramiküberzug, der zwei unterschiedliche Metalloxidphasen, z.B. aus Al_2O_3 und ZrO_2 , sowie außerdem ein Dotierungsmittel aufweist, das aus der

Gruppe Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut oder Verbindungen der genannten Elemente ausgewählt ist. Zur Herstellung dieser zweiphasigen Schicht nach einem CVD-Verfahren werden beispielsweise Aluminium- und Zirkon-Chlorid, Kohlendioxid mit Wasserstoff als Träger neben einem H_2S -Gas bei einer Temperatur von etwa 700 bis 1250°C und einem Druck von 133 Pa bis Umgebungsdruck über den Substratkörper geleitet, wodurch sich die zweiphasige Schicht mit dem Dotierungsmittel abscheidet.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Verschleißfestigkeit des eingangs genannten Verbundwerkstoffes zu verbessern. Insbesondere bei der Verwendung dieses Verbundwerkstoffes als Schneideinsatz zur spanabhebenden Materialbearbeitung soll eine Standzeit- und Leistungsverbesserung erzielt werden.

Weiterhin soll es Aufgabe der vorliegenden Erfindung sein, ein Verfahren zur Herstellung des verbesserten Verbundwerkstoffes anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch den Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 gelöst, der erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß in die Al_2O_3 und ZrO_2 , HfO_2 oder Mischungen hieraus enthaltende Schicht eine dritte feindispersive Phase eingelagert ist, die aus einem Oxid, Oxicarbide, Oxinitrid oder Oxicarbonitrid des Titans besteht. Insbesondere kann die dritte Phase aus TiO_2 , TiO , Ti_2O , Ti_2O_3 , $\text{Ti}(\text{O},\text{C})$, $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ oder $\text{Ti}(\text{O},\text{C},\text{N})$ oder Mischphasen hieraus bestehen, die im folgenden allgemein als TiO_x -Phasen bezeichnet werden. Die Einlagerung der TiO_x -Verbindungen in die zwei-phasige Keramikschicht wird vorteilhafterweise eine dispersionsverfestigende Wirkung erzielt, welche die Verschleißfestigkeit dieser Schicht erheblich verbessert.

Nach einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung beträgt der Anteil dieser dritten Phase (TiO_x) an der Gesamtmenge der keramischen Schicht 0,2, vorzugsweise 0,6, bis 5 Mol%, weiterhin vorzugsweise mindestens 1 Mol%. Das Mol-Verhältnis der Al_2O_3 -

Phase zu der ZrO_2 -, HfO_2 - oder ZrO_2/HfO_2 -Phase, die auch als Mischoxid $(Zr, Hf)O_2$ ausgebildet sein kann, wird je nach Bedarf, d.h. nach Verwendungszweck des Verbundwerkstoffes angepaßt. Es ist allgemein bekannt, daß Aluminiumoxid bei $1000^\circ C$ eine hohe Härte und eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die bei Verwendung des Verbundwerkstoffes als Schneideinsatz bei der Zerspanung entstehende Wärme wird daher hauptsächlich in den Span und nur zu einem geringen Teil in den Schneideinsatz geleitet, was die Gefahr von plastischen Verformungen der Schneidkante herabsetzt. Aluminiumoxid ist auch bei hohen Temperaturen oxidationsbeständig, die Verschleißneigung mit Eisenwerkstoffen sowie der Reibungskoeffizient sind gering. Allerdings besteht bei der Abscheidung von reinen Al_2O_3 -Schichten das Problem, daß das Kornwachstum bei der Abscheidung nur schwer beherrschbar ist. Das ZrO_2 oder HfO_2 , die im Vergleich zum Al_2O_3 noch beständiger gegen chemische Reaktionen sind und gegenüber Eisenwerkstoffen außerordentlich niedrige Reibwerte haben, sind demgegenüber weicher als das Al_2O_3 , haben jedoch den Vorteil, daß sie bei der gemeinsamen Abscheidung mit Al_2O_3 das Kristallit-Wachstum der Al_2O_3 -Phase und auch im Verbund den Reibkoeffizienten vermindern. Darüber hinaus erhöht der ZrO_2 - und/oder HfO_2 -Anteil in der Al_2O_3 -Schicht deren wärmeisolierende Wirkung, da z.B. ZrO_2 nur 1/10 der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Al_2O_3 hat. Je nach Verwendungszweck, bei dem die bessere chemische Inertheit, die verbesserte Wärmeisolation des ZrO_2 bzw. HfO_2 oder die höhere Verschleißfestigkeit des Al_2O_3 gegen Abrieb ausgenutzt werden soll, wählt man das betreffende Verhältnis der beiden Phasen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis der Al_2O_3 -Phase zu der ZrO_2 -, HfO_2 - oder ZrO_2/HfO_2 -Phase zwischen 9/10 und 10/1, wobei das ZrO_2 und HfO_2 in monokliner und/oder tetragonalen Form vorliegen kann.

Die dritte, feinkristalline Phase weist nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung Kristallite einer Größe auf, die kleiner als 1/100 der Größe der Kristallite der Al_2O_3 - und der ZrO_2 - bzw. HfO_2 -Phasen ist.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist die Verbundwerkstoff-Beschichtung mehrlagig und besitzt mindestens eine Schicht aus einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid eines der Elemente der IVA- bis VIA-Gruppe des Periodensystemes. Hierbei wird insbesondere als Zwischenschicht zwischen dem Grundkörper und der äußeren Schicht aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (ggf. ganz oder teilweise durch HfO_2 ersetzt)/ TiO_x eine Schicht aus TiN und/oder $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ angeordnet. Dieser Schichten verhindern die Gefahr des Abplatzens der relativ spröden keramischen Überzüge von dem Grundkörper.

Die Dicke der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ bzw. $\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$ -Schicht liegt bevorzugt zwischen 1 μm und 10 μm , insbesondere zwischen 2 μm und 8 μm . Die Gesamtdicke der Beschichtung sollte 20 μm nicht übersteigen.

In einer speziellen Ausführungsform besitzt die auf dem Grundkörper abgeschiedene erste Schicht aus einem Titannitrid oder Titancarbonitrid eine Dicke zwischen 3 und 8 μm und die aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ bzw. $\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$ bestehende zweite Schicht eine Dicke zwischen 2 und 8 μm , wobei diese zweite Schicht entweder die äußere Schicht ist oder wobei auf diese zweite Schicht eine Außenlage aus TiN, ZrO_2 oder ZrCN mit einer Dicke zwischen 1 und 5 μm abgeschieden worden ist.

Zur Herstellung der vorbeschriebenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ - bzw. $\text{HfO}_2\text{-TiO}_x$ -Schicht wird erfindungsgemäß das Verfahren nach Anspruch 9 vorgeschlagen. Zur CVD-Abscheidung werden Abscheidetemperaturen zwischen 900°C und 1000°C gewählt. 900°C sollten möglichst wegen der dann zu geringen Abscheiderate ebensowenig unterschritten werden wie Abscheidetemperaturen von 1000°C überschritten werden, da bei hohen Temperaturen im Bereich der Kanten des Verbundwerkstoffes zu dicke Abscheidungen auftreten, die insbesondere bei Verwendung des Verbundwerkstoffes als Schneideinsatz leicht zu unerwünschten Ablösungen (Abbröckelungen) führen. Der Druck in der Gasatmosphäre, die

sich aus AlCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4 , CO_2 , H_2 , CH_4 und N_2 oder Inertgasen zusammensetzt, beträgt 10 bis 100000 Pa. Erfindungsgemäß enthält die Gasphase 0,2 bis 5 Mol% TiCl_4 . Mit Ausnahme der erfindungsgemäßen Anteile des Titanchlorids in der Gasphase ist das CVD-Verfahren grundsätzlich nach dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus der eingangs zitierten DE 195 18 927 A1.

Nach einer weiteren Ausgestaltung beträgt der Gasphasenanteil des AlCl_3 1 bis 5 Mol% und/oder der Gasphasenanteil des ZrCl_4 bzw. HfCl_4 0,2 bis 5 Mol%, um die gewünschten relativen prozentualen Anteile der Al_2O_3 -Phase zu der ZrO_2 - bzw. HfO_2 -Phase zu erhalten. Vorzugsweise liegt der Gasphasendruck unter 10000 Pa, insbesondere bei 8000 Pa. Zur Abscheidung einer mehrlagigen Beschichtung auf einem Hartmetall-Grundkörper, der eine Zusammensetzung mit 94 M% WC, Rest Co besaß, ist ein CVD-Verfahren mit einer Gasphasentemperatur von 1000°C gewählt worden. Der Druck der jeweiligen Gasphase lag bei 8000 Pa.

In einem ersten Ausführungsbeispiel ist auf den genannten Hartmetallkörper eine Schichtfolge TiN , Ti(C,N) und die beschriebene $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$ -Außenlage aufgetragen worden. Die einzelnen Schichtdicken sowie die verwendeten Gase können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	2,0	H_2 , N_2 , TiCl_4
Ti(C,N)	4,1	H_2 , N_2 , CH_4 , TiCl_4
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$	8,1	H_2 , CO_2 , AlCl_3 , TiCl_4 , CH_4 , ZrCl_4 , N_2
gesamte Dicke	14,2	

Die Gasphasenzusammensetzung bei der Abscheidung der Außenlage bestand aus 10 l AlCl_3 , 2,5 l ZrCl_4 , 1,6 l TiCl_4 , 20 l CO_2 , 40 l

N₂, 320 l H₂ und 15 l CH₄. Das Schichtgefüge ist Fig. 1 zu entnehmen, die eine REM-Bruchgefügeaufnahme zeigt. Wie insbesondere der vergrößerten REM-Gefügeaufnahme der Außenlage nach Fig. 2 zu entnehmen ist, besaß die Außenlage als dunkle Phasen erscheinende Al₂O₃-Anteile, als helle Phase erscheinende ZrO₂-Anteile sowie als weiße Punkte sichtbare TiO_x-Phase. Diese Phase hat eine Kristallitgröße, die weniger als 1/100 der Kristallitgröße der beiden anderen Phasen aus Al₂O₃ und ZrO₂ beträgt.

Im Vergleich hierzu ist auf ein Substratkörper, der ebenfalls die Zusammensetzung 94 M% WC, 6 M% Co aufwies, die nachfolgend aufgeführte Schichtfolge aufgetragen worden.

Einzelsschicht	Dicke (µm)	Verwendete Gase
TiN	2,0	H ₂ , N ₂ , TiCl ₄
Ti(C,N)	4,0	H ₂ , N ₂ , CH ₄ , TiCl ₄
Al ₂ O ₃	7,6	H ₂ , CO ₂ , AlCl ₃
gesamte Dicke	13,6	

Eine solche Schichtfolge mit einer Al₂O₃-Außenlage ist nach dem Stand der Technik bekannt. Derartige Verbundkörper in Form von Wendeschneidplatten mit einer SNUN120412-Geometrie entsprechend der Schichtzusammensetzung gemäß vorstehender Tabellen sind zum Drehen einer Welle aus Grauguß der Sorte GG25 unter folgenden Schnittbedingungen eingesetzt worden:

Schnittgeschwindigkeit	vc = 400 m/min
Schnitttiefe	ap = 2,5 mm
Vorschub	f = 0,31 mm/Umdrehung
Verschleiß	VB = 0,5 mm

Mit den nach dem Stand der Technik bekannten Wendeschneidplatten, die eine Al₂O₃-Außenlage aufwiesen, konnten Standzeiten

von ca. 4 Minuten im Mittel erreicht werden. Die erfindungsgemäß beschichteten Wendeschneidplatten mit einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$ -Außenlage erreichten hingegen unter den vorgestellten Schnittbedingungen Standzeiten von 13,7 Minuten. Dies bedeutet, daß der erfindungsgemäße Schneideinsatz eine erheblich verbesserte Verschleißfestigkeit besitzt.

In einem weiteren Anwendungsbeispiel wurden Wendeschneidplatten mit einer nach dem Stand der Technik bekannten Beschichtung und einer erfindungsgemäßen Beschichtung zum Fräsen eingesetzt. Die Schneideinsätze besaßen die Geometrie RDMW1605. Als Substratkörper diente hier ebenfalls ein Hartmetall-Körper mit 94 M% WC und 6 M% Co. Die nach dem Stand der Technik bekannten Einzelschichten lagen wie folgt vor:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,5	H_2 , N_2 , TiCl_4
Ti(C,N)	2,8	H_2 , CH_3CN , TiCl_4
Al_2O_3	2,3	H_2 , CO_2 , AlCl_3
gesamte Dicke	6,6	

Die erfindungsgemäße Beschichtung wurde unter einer Gasphasentemperatur von 980°C wie folgt abgeschieden:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,2	H_2 , N_2 , TiCl_4
Ti(C,N)	3,0	H_2 , CH_3CN , TiCl_4
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_x$	2,6	H_2 , CO_2 , AlCl_3 , TiCl_4 , CH_4 , N_2 , ZrCl_4
gesamte Dicke	6,8	

Hierbei ist zusätzlich N_2 in einer Menge von 20 l in die Gasphase eingeleitet worden. Die hergestellten Serien von Wende-

schneidplatten in einer nach dem Stand der Technik bekannten Ausführungsform mit einer äußeren Al_2O_3 -Beschichtung sowie eine Serie von Wendeschneidplatten mit der erfindungsgemäßen Beschichtung sind zum Planfräsen eines Werkstückes aus einem 56NiCrMoV7 Werkstoff mit einer Festigkeit bei 1300 N/mm^2 unter folgenden Schnittbedingungen eingesetzt worden:

Schnittgeschwindigkeit	$v_c = 315 \text{ m/min}$
Schnitttiefe	$a_p = 0,5 \text{ mm}$
Eingriffsbreite	$a_e = 67,2 \text{ mm}$
Vorschub	$f_z = 0,31 \text{ mm/Zahn}$
Verschleiß	$VB = 0,3 \text{ mm}$

Die mit nach dem Stand der Technik bekannten Schneideinsätzen erreichbare Lauflänge pro Schneide betrug 4000 mm im Mittel, während erfindungsgemäße Schneidplatten eine mittlere Lauflänge von 13000 mm erreichten. Auch hier ist eine um mehr als das Dreifache höhere Standfestigkeit festzustellen.

Anstelle des Hartmetall-Grundkörpers können auch Cermets bekannter Zusammensetzung verwendet werden. Ebenso können für spezielle Anwendungsfälle auf die erfindungsgemäße keramische Außenlage noch jeweils eine zusätzliche Deckschicht aus ZrCN , HfCN und/oder ZrO_2 , HfO_2 oder TiN aufgetragen werden.

In einem weiteren Anwendungsbeispiel wurden Wendeschneidplatten mit einer nach dem Stand der Technik bekannten Beschichtung und einer erfindungsgemäßen Beschichtung zum Fräsen eingesetzt. Die Schneideinsätze besaßen die Geometrie RDMW1605. Als Substratkörper diente hier ebenfalls ein Hartmetall-Körper mit 94 M\% WC und 6 M\% Co . Die nach dem Stand der Technik bekannten Einzelschichten lagen wie folgt vor:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,5	H ₂ , N ₂ , TiCl ₄
Ti(C,N)	4,8	H ₂ , CH ₃ CN, TiCl ₄
Al ₂ O ₃	5,3	H ₂ , CO ₂ , AlCl ₃
<hr/>		
gesamte Dicke	11,6	

Die erfindungsgemäße Beschichtung wurde unter einer Gasphasen-temperatur von 980°C wie folgt abgeschieden:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,2	H ₂ , N ₂ , TiCl ₄
Ti(C,N)	4,8	H ₂ , CH ₃ CN, TiCl ₄
Al ₂ O ₃ /HfO ₂ /TiOx	6,0	H ₂ , CO ₂ , AlCl ₃ , TiCl ₄ , CH ₄ , HfCl ₄
<hr/>		
gesamte Dicke	12,0	

Die hergestellten Serien von Wendeschneidplatten in einer nach dem Stand der Technik bekannten Ausführungsform mit einer äußeren Al₂O₃-Beschichtung sowie eine Serie von Wendeschneidplatten mit der erfindungsgemäßen Beschichtung sind zum Planfräsen eines Werkstückes aus einem GG25 Werkstoff (HB = 180 - 240) unter folgenden Schnittbedingungen eingesetzt worden:

Schnittgeschwindigkeit	vc = 570 m/min
Schnitttiefe	ap = 2,0 mm
Eingriffsbreite	ae = 62,5 mm
Vorschub	fz = 0,20 mm/Zahn
Verschleiß	VB = 0,3 mm

Die mit nach dem Stand der Technik bekannten Schneideinsätzen erreichbare Lauflänge pro Schneide betrug 5000 mm im Mittel,

während erfindungsgemäße Schneidplatten eine mittlere Lauflänge von 15000 mm erreichten. Auch hier ist eine um das Dreifache höhere Standfestigkeit festzustellen.

In einem weiteren Anwendungsbeispiel wurden Wendeschneidplatten mit einer nach dem Stand der Technik bekannten Beschichtung und einer erfindungsgemäßen Beschichtung zum Fräsen eingesetzt. Die Schneideinsätze besaßen die Geometrie RDMW1605. Als Substratkörper diente hier ebenfalls ein Hartmetall-Körper mit 94 M% WC und 6 M% Co. Die nach dem Stand der Technik bekannten Einzelschichten lagen wie folgt vor:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,0	H ₂ , N ₂ , TiCl ₄
Ti(C,N)	4,9	H ₂ , CH ₃ CN, TiCl ₄
Al ₂ O ₃	6,3	H ₂ , CO ₂ , AlCl ₃
gesamte Dicke	12,2	

Die erfindungsgemäße Beschichtung wurde unter einer Gasphasentemperatur von 980°C wie folgt abgeschieden:

Einzelschicht	Dicke (μm)	Verwendete Gase
TiN	1,5	H ₂ , N ₂ , TiCl ₄
Ti(C,N)	4,1	H ₂ , CH ₃ CN, TiCl ₄
Al ₂ O ₃ /(Zr,Hf)O ₂ /TiO _x	7,0	H ₂ , CO ₂ , AlCl ₃ , TiCl ₄ , CH ₄ , N ₂ , ZrCl ₄ , HfCl ₄
gesamte Dicke	12,6	

Die hergestellten Serien von Wendeschneidplatten in einer nach dem Stand der Technik bekannten Ausführungsform mit einer äußeren Al₂O₃-Beschichtung sowie eine Serie von Wendeschneidplatten

mit der erfindungsgemäßen Beschichtung sind zum Planfräsen eines Werkstückes aus einem GGG70 Werkstoff (HB = 250 - 300) unter folgenden Schnittbedingungen eingesetzt worden:

Schnittgeschwindigkeit	$vc = 350 \text{ m/min}$
Schnitttiefe	$ap = 2,0 \text{ mm}$
Eingriffsbreite	$ae = 25,0 \text{ mm}$
Vorschub	$fz = 0,25 \text{ mm/Zahn}$
Verschleiß	$VB = 0,5 \text{ mm}$

Die mit nach dem Stand der Technik bekannten Schneideinsätzen erreichbare Lauflänge pro Schneide betrug 1500 mm im Mittel, während erfindungsgemäße Schneidplatten eine mittlere Lauflänge von 4000 mm erreichten.

Soweit die Verbundkörper als Schneideinsätze ausgebildet sind, eignen sich diese zum Drehen, Fräsen, hier insbesondere dem Hochgeschwindigkeitsfräsen.

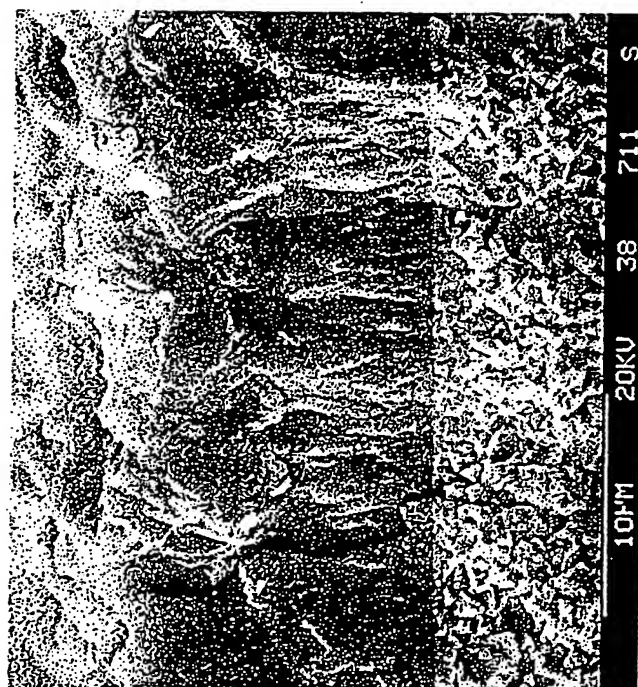
Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff aus einem beschichteten Hartmetall- oder Cermetgrundkörper, auf dem die einzige oder bei einer mehrlagigen Beschichtung mindestens eine 0,5 μm bis 25 μm dicke Schicht, vorzugsweise die äußerste, eine Al_2O_3 - und eine Phase enthält, die aus ZrO_2 und/oder HfO_2 besteht, dadurch gekennzeichnet, daß in die Al_2O_3 - und ZrO_2 enthaltende Schicht eine dritte feindispersive Phase, bestehend aus einem Oxid, Oxidcarbid, Oxinitrid oder Oxicarbonitrid des Titans eingelagert ist.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Phase aus TiO_2 , TiO , Ti_2O , Ti_2O_3 , $\text{Ti}(\text{O},\text{C})$, $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ oder $\text{Ti}(\text{O},\text{C},\text{N})$ oder Mischphasen hieraus besteht.
3. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der dritten Phase an der Gesamtmenge dieser Schicht 0,2, vorzugsweise 0,6 bis 5 Mol%, weiterhin vorzugsweise mindestens 1 Mol% beträgt und daß das Mol-Verhältnis der Al_2O_3 -Phase zu der ZrO_2 - und/oder HfO_2 -Phase zwischen 9/10 und 10/1 liegt, wobei das ZrO_2 und/oder HfO_2 in monokliner und/oder tetragonaler Form vorliegt.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte feinkristalline Phase aus einzelnen Kristalliten einer Größe besteht, die kleiner als 1/100 der Größe der Kristallite der Al_2O_3 - und der ZrO_2 - und/oder HfO_2 -Phasen ist.
5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mehrlagig ist und mindestens eine Schicht aus einem Carbid, Nitrid, Carbonitrid eines der Elemente der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes besteht.

6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch eine auf den Grundkörper abgeschiedene Schichtfolge aus TiN, Ti(C,N) und eine äußere Schicht aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und/oder $\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$ mit $\text{TiO}_x = \text{TiO}_2, \text{TiO}, \text{Ti}_2\text{O}, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{Ti}(\text{O},\text{C}), \text{Ti}(\text{O},\text{N})$ oder $\text{Ti}(\text{O},\text{C},\text{N})$ oder Mischphasen hieraus.
7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und/oder $\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$ -Schicht zwischen 1 μm und 10 μm , vorzugsweise zwischen 2 μm und 8 μm , liegt und/oder daß die Gesamtdicke der Beschichtung 25 μm nicht übersteigt.
8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die auf dem Grundkörper abgeschiedene erste Schicht eine Dicke zwischen 3 μm und 8 μm und die aus $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und/oder $\text{HfO}_2/\text{TiO}_x$ bestehende zweite Schicht eine Dicke zwischen 2 μm und 8 μm besitzt, wobei diese zweite Schicht entweder die äußere Schicht ist oder wobei auf diese zweite Schicht eine Außenlage aus TiN, ZrO_2 , HfO_2 , ZrCN oder HfCN mit einer Dicke zwischen 1 μm und 5 μm abgeschieden worden ist.
9. Verfahren zur Herstellung einer Al_2O_3 - und eine ZrO_2 -Phase enthaltenden Schicht auf einem Substratkörper oder auf einem mit einer oder mehreren Lagen beschichteten Substratkörper mittels eines CVD-(Chemical Vapour Deposition)Verfahrens bei Abscheidetemperaturen zwischen 900°C und 1000°C in der Gasphase, welche die für die Abscheidung notwendigen Gase aus der Gruppe $\text{AlCl}_3, \text{ZrCl}_4, \text{HfCl}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4$ und N_2 oder Inertgase enthält, und unter Drücken von 10 bis 100000 Pa, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasphase 0,2 bis 5 Mol% TiCl_4 enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasphasenanteil des AlCl_3 zwischen 1 bis 5 Mol% und/oder der Gasphasenanteil des ZrCl_4 bzw. HfCl_4 zwischen 0,2 und 5 Mol% beträgt.

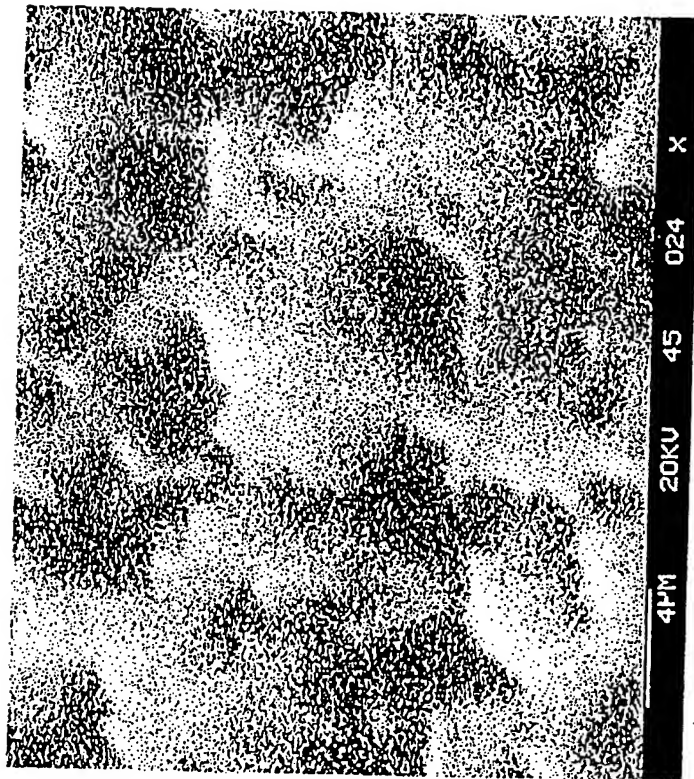
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasphasendruck < 10000 Pa ist, vorzugsweise bei 8000 Pa liegt.

FIG. 1



2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/02859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C30/00 C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	DE 195 18 927 A (VALENITE INC) 25 January 1996 (1996-01-25) cited in the application abstract page 2, line 3 - line 8 page 3, line 42 -page 4, line 7 page 9, line 61 -page 10, line 20 figures 1-3; examples 1-6 claims 1,2,4,9,17-19,24-28,30,35	1-3,5, 7-11 6
Y	EP 0 162 656 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 27 November 1985 (1985-11-27) abstract page 1, line 4 - line 10 page 2, line 16 -page 3, line 16 page 4, line 1 -page 5, line 8 claims 1,2,5,6; example 1; table 1	1-3,5, 7-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2000

Date of mailing of the international search report

09/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ceulemans, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/02859

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 786 536 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 30 July 1997 (1997-07-30)	9-11
A	page 1, line 7 - line 13 page 1, line 42 - page 2, line 25 example 4; tables 1,2,18-22 claims 2-8 ---	5,7,8
A	EP 0 302 984 A (PACHER OSKAR DIPL ING DR) 15 February 1989 (1989-02-15) page 3, line 8 - line 28 claims 1,2,4; table 1 ---	1-5,9-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 186 (C-500), 31 May 1988 (1988-05-31) -& JP 62 290870 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 17 December 1987 (1987-12-17) abstract; tables 1,3 ---	1,2
A	EP 0 732 423 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 18 September 1996 (1996-09-18) claims 1-3,22 -----	1-3,5-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. l. onal Application No

PCT/DE 99/02859

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19518927 A	25-01-1996	CA 2149567 A JP 8092743 A US 5827570 A	01-12-1995 09-04-1996 27-10-1998
EP 0162656 A	27-11-1985	JP 1462114 C JP 60238481 A JP 62006748 B AU 578950 B AU 4208585 A KR 8904787 B US 4746563 A	14-10-1988 27-11-1985 13-02-1987 10-11-1988 21-11-1985 27-11-1989 24-05-1988
EP 0786536 A	30-07-1997	JP 9262702 A JP 9253908 A JP 9277103 A US 5985427 A	07-10-1997 30-09-1997 28-10-1997 16-11-1999
EP 0302984 A	15-02-1989	AT 387186 B AT 109787 A	12-12-1988 15-05-1988
JP 62290870 A	17-12-1987	NONE	
EP 0732423 A	18-09-1996	US 5871850 A WO 9610658 A JP 8158052 A	16-02-1999 11-04-1996 18-06-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02859

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C30/00 C23C16/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 195 18 927 A (VALENITE INC) 25. Januar 1996 (1996-01-25) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5, 7-11
A	Zusammenfassung Seite 2, Zeile 3 - Zeile 8 Seite 3, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 7 Seite 9, Zeile 61 -Seite 10, Zeile 20 Abbildungen 1-3; Beispiele 1-6 Ansprüche 1,2,4,9,17-19,24-28,30,35	6
Y	EP 0 162 656 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 27. November 1985 (1985-11-27) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 2, Zeile 16 -Seite 3, Zeile 16 Seite 4, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 8 Ansprüche 1,2,5,6; Beispiel 1; Tabelle 1	1-3,5, 7-11

	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ceulemans, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02859

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 786 536 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 30. Juli 1997 (1997-07-30)	9-11
A	Seite 1, Zeile 7 - Zeile 13 Seite 1, Zeile 42 -Seite 2, Zeile 25 Beispiel 4; Tabellen 1,2,18-22 Ansprüche 2-8 ----	5,7,8
A	EP 0 302 984 A (PACHER OSKAR DIPL ING DR) 15. Februar 1989 (1989-02-15) Seite 3, Zeile 8 - Zeile 28 Ansprüche 1,2,4; Tabelle 1 ----	1-5,9-11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 186 (C-500), 31. Mai 1988 (1988-05-31) -& JP 62 290870 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Zusammenfassung; Tabellen 1,3 ----	1,2
A	EP 0 732 423 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 18. September 1996 (1996-09-18) Ansprüche 1-3,22 -----	1-3,5-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02859

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19518927 A	25-01-1996	CA 2149567 A	01-12-1995
		JP 8092743 A	09-04-1996
		US 5827570 A	27-10-1998
EP 0162656 A	27-11-1985	JP 1462114 C	14-10-1988
		JP 60238481 A	27-11-1985
		JP 62006748 B	13-02-1987
		AU 578950 B	10-11-1988
		AU 4208585 A	21-11-1985
		KR 8904787 B	27-11-1989
		US 4746563 A	24-05-1988
EP 0786536 A	30-07-1997	JP 9262702 A	07-10-1997
		JP 9253908 A	30-09-1997
		JP 9277103 A	28-10-1997
		US 5985427 A	16-11-1999
EP 0302984 A	15-02-1989	AT 387186 B	12-12-1988
		AT 109787 A	15-05-1988
JP 62290870 A	17-12-1987	KEINE	
EP 0732423 A	18-09-1996	US 5871850 A	16-02-1999
		WO 9610658 A	11-04-1996
		JP 8158052 A	18-06-1996